

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-187751

(43)Date of publication of application : 10.07.2001

(51)Int.Cl.

C07B 43/00  
 C07B 43/04  
 C07B 43/06  
 C07C227/18  
 C07C229/24  
 C07C237/08  
 C07C237/12  
 C07C309/14  
 C07C309/15  
 C07C323/59  
 C07C323/60  
 C07D209/20  
 C11D 3/33  
 // C09K 3/00

(21)Application number : 11-374932

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1999

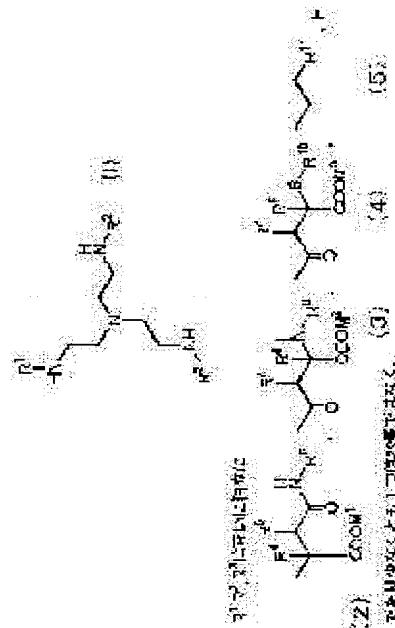
(72)Inventor : YONEDA JUNRO  
 MAEDA YOSHIHIRO  
 YAMAGUCHI SHIGERU

## (54) NEW TREN DERIVATIVE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a tren derivative having a structure with a variety of many functional groups introduced therein, preferably a water-soluble tren derivative.

SOLUTION: This tren derivative or the water-soluble tren derivative has 200-20,000 weight average molecular weight, and has the structure represented by the general formula (1) [wherein, R1, R2 and R3 are each independently a group of formulas (2), (3), (4) or (5), or H, with the proviso that at least one thereof is not H, and concretely, R4 to R12 and M1 to M7 are represented as follows: R4 is H, CH3, CH2OH or OH; R5 is H, CH3, CH2OH, OH, CH2COOM4; R6, R9 and R10 are each independently an organic group having at least one functional group selected from a carboxyl group, a hydroxy group, an amide group, an amino group, a thiol group and a sulfonic acid group; R7 is H, CH3 or CH2COOM5, R8 is H or CH3; R11 is COOM6, SO3M7, CHO, CN or COR12; R12 is CH3 or CH2CH3; and M1 to M7 are each independently H, NH4, an alkali metal or an alkaline earth metal].



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-187751  
(P2001-187751A)

(43) 公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 7 B 43/00		C 0 7 B 43/00	4 C 2 0 4
43/04		43/04	4 H 0 0 3
43/06		43/06	4 H 0 0 6
C 0 7 C 227/18		C 0 7 C 227/18	
229/24		229/24	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-374932

(22) 出願日 平成11年12月28日 (1999. 12. 28)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 米田 淳郎

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内

(72) 発明者 前田 喜浩

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内

(72) 発明者 山口 繁

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内

最終頁に続く

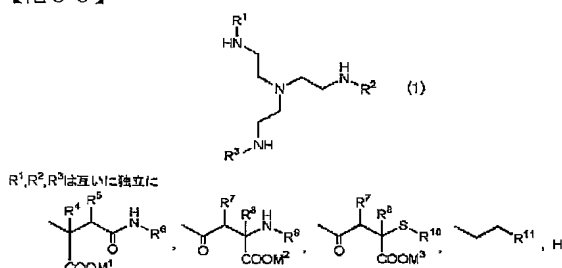
(54) 【発明の名称】 新規トレン誘導体とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 多種多様な官能基を数多く導入した構造を有するトレン誘導体を提供する。好ましくは水溶性のトレン誘導体を提供する。

【解決手段】 本発明に係わるトレン誘導体や水溶性のトレン誘導体は、下記一般式 (1) で表わされる構造を有し、重量平均分子量が200~20,000であることを特徴とする。

【化36】



であり少なくとも1つは水素ではなく、

具体的には、以下で示す、

R<sup>4</sup> : -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -OH

R<sup>5</sup> : -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -OH, -CH<sub>2</sub>COOM<sup>4</sup>

R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> : 互いに独立に、カルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、チオール基、スルホン酸基のうち、少なくとも一つの官能基を有する有機基

R<sup>7</sup> : -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>COOM<sup>5</sup>

R<sup>8</sup> : -H, -CH<sub>3</sub>

R<sup>11</sup> : -COOM<sup>6</sup>, -SO<sub>3</sub>M<sup>7</sup>, -CHO, -CN, -COR<sup>12</sup>

R<sup>12</sup> : -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

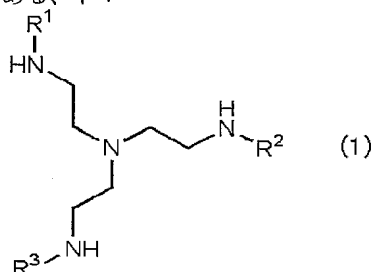
M<sup>1</sup>~M<sup>7</sup> : 互いに独立にH, NH<sub>4</sub>, アルカリ金属, アルカリ土類金属の構造である。

## 【特許請求の範囲】

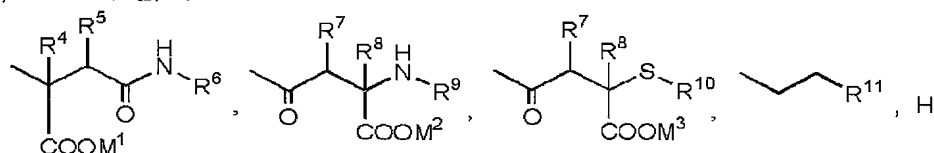
【請求項1】下記一般式(1)で表わされる構造を有し、重量平均分子量が200～20,000である、ト\*

\* レン誘導体。

## 【化1】



$R^1, R^2, R^3$ は互いに独立に



であり少なくとも1つは水素ではなく、

$R^4$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$

$R^5$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$ ,  $-CH_2$

$COOM^4$

$R^6, R^9, R^{10}$  : 互いに独立に、カルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、チオール基、スルホン酸基のうち、少なくとも一つの官能基を有する有機基

$R^7$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2COOM^5$

$R^8$  :  $-H$ ,  $-CH_3$

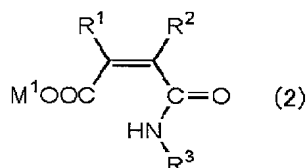
$R^{11}$  :  $-COOM^6$ ,  $-SO_3M^7$ ,  $-CHO$ ,  $-CN$ ,  $-COR^{12}$

$R^{12}$  :  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$

$M^1 \sim M^7$  : 互いに独立に  $H$ ,  $NH_4$ , アルカリ金属, アルカリ土類金属である構造である。

【請求項2】下記一般式(2)で表わされるアミド化合物および/または(3)で表わされるビニル化合物にトリス(アミノアルキル)アミンをマイケル付加させることを特徴とするトレン誘導体の製造方法。

## 【化2】



但し、上記一般式(2)で、

$R^1$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$

$R^2$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$ ,  $-CH_2$

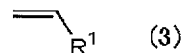
$COOM^2$

$R^3$  : カルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、チオール基、スルホン酸基のうち、少なくとも一つの官能基を有する有機基

$M^1, M^2$  : 互いに独立に  $H$ ,  $NH_4$ , アルカリ金属, アル

20 ルカリ土類金属である。

## 【化3】



但し、上記式で、

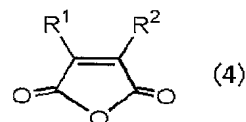
$R^1$  :  $-COOM^1$ ,  $-SO_3M^2$ ,  $-CHO$ ,  $-CN$ ,  $-COR^2$

$R^2$  :  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$

$M^1, M^2$  : 互いに独立に  $H$ ,  $NH_4$ , アルカリ金属, アルカリ土類金属である。

30 【請求項3】下記一般式(4)で表わされる、不飽和二重結合を有する酸無水物とトリス(2-アミノエチル)アミンとのアミド化合物、に下記一般式(5)で表わされるアミン化合物および/または下記一般式(6)で表わされるチオール化合物をマイケル付加させることを特徴とする、トレン誘導体の製造方法。

## 【化4】



40

$R^1$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$

$R^2$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$ ,  $-CH_2COOM^1$

$M^1$  :  $H$ ,  $NH_4$ , アルカリ金属, アルカリ土類金属

一般式(5) :  $R^1-NH-R^2$  (5)

( $R^1, R^2$  : 互いに独立にカルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、チオール基、スルホン酸基のうち、少なくとも一つの官能基を有する有機基、または水素である。)

一般式(6) :  $R^1-SH$  (6)

50

( $R^1$ :カルボキシル基, 水酸基, アミド基, アミノ基, チオール基, スルホン酸基のうち、少なくとも一つの官能基を有する有機基)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多種多様な官能基が数多く導入された水溶性化合物、およびこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】デンドリマー構造の化合物が、その放射状に広がった構造のために、直鎖状高分子とは違った特異な性質を有することが知られるようになり、これを利用する試みがなされている。例えば、WO99/15580号明細書、特表平10-509749号明細書には、ポリアルキレンアミンの高分子量デンドリマーが粘着剤、燃料、潤滑油用低温流動性向上剤として優れた性能を示すことが記載されている。

【0003】また、三脚型ポリアミンであるトリス(2-アミノエチル)アミン(以下、トレンと記す。)は、最も単純な配位子のひとつであり、これと重金属イオンとの錯体が、ある反応の触媒となることが知られている。これを利用した例として、特開平11-50096号明細書では、トレンを含む、三脚型ポリアミン系の配位子と、銅、鉄、マンガン等の重金属イオンとで錯体を合成し、これを漂白剤の活性化剤として用いている。

【0004】しかし、デンドリマー構造の化合物については、水溶性がなく、三脚型ポリアミン化合物については、用途が重金属錯体を形成するための配位子に限定さ\*

\*れているため、特定の官能基が少数しか導入されておらず、特にカルボキシル基やスルホン酸基が多数導入された例はほとんどなく、カルシウムイオン捕捉能や分散能に関しては不十分である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明において解決しようとする課題は、多種多様な官能基を数多く導入した構造を有し、且つ好ましくは水溶性を持つ、トレン誘導体を提供することにある。

【0006】

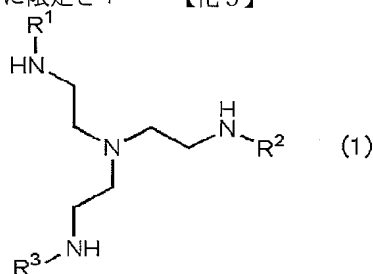
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するべく鋭意検討を行った。その結果、アミド基、アミノ基、チオエーテル基、カルボキシル基、スルホン酸基から選ばれる少なくとも一つの官能基をトレン骨格に多数しかも容易に導入されて有する、新規なトレン誘導体及びその製造方法を見出した。具体的に合成されたのは、例えば水溶性トレン誘導体である。本発明の製造方法をトレン化合物に適応させる事で、より複雑な構造のトレン誘導体を得る事が可能である。また、本発明の製造方法を採用する事で、容易にトレン誘導体に各種置換基を導入する事ができ、また容易に水溶性のトレン誘導体を得る事もできる。

【0007】即ち、本発明は以下の構成を提供する。

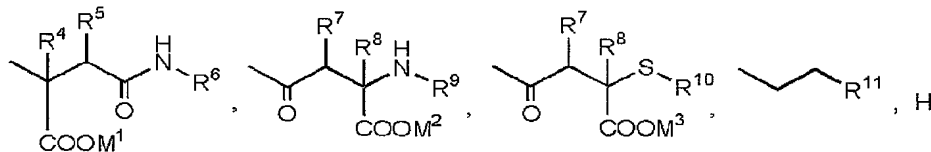
①下記一般式(1)で表わされる構造を有し、重量平均分子量が200~20,000であるトレン誘導体である。また好ましくは水溶性のトレン誘導体である。

【0008】

【化5】



$R^1, R^2, R^3$ は互いに独立に



であり少なくとも一つは水素ではなく、

【0009】 $R^4$ : -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -OH

$R^5$ : -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -OH, -CH<sub>2</sub>COOM<sup>4</sup>

$R^6, R^9, R^{10}$ : 互いに独立に、カルボキシル基, 水酸基, アミド基, アミノ基, チオール基, スルホン酸基

のうち、少なくとも一つの官能基を有する有機基

$R^7$ : -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>COOM<sup>5</sup>

$R^8$ : -H, -CH<sub>3</sub>

$R^{11}$ : -COOM<sup>6</sup>, -SO<sub>3</sub>M<sup>7</sup>, -CHO, -CN, -COR<sup>12</sup>

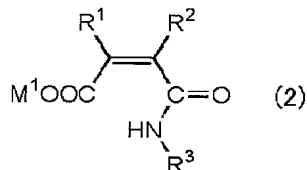
$R^{12}$ : -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

$M^1 \sim M^7$  : 互いに独立に  $H$ ,  $NH_4$ , アルカリ金属, アルカリ土類金属 の構造である。

【0010】②下記一般式(2)で表わされるアミド化合物および/または(3)で表わされるビニル化合物、にトレン化合物、例えば、トリス(2-アミノエチル)アミンをマイケル付加させることを特徴とするトレン誘導体の製造方法。好ましくは上記に記載のトレン誘導体の製造方法。好ましくは、上記に記載のトレン誘導体や水溶性トレン誘導体の製造方法。

【0011】

【化6】



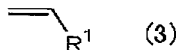
【0012】 $R^1$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$

$R^2$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$ ,  $-CH_2COOM^1$

$R^3$  : カルボキシル基, 水酸基, アミド基, アミノ基, チオール基, スルホン酸基のうち、少なくとも一つの官能基を有する有機基である。さらに $M^1$ ,  $M^2$  : 互いに独立に水素,  $NH_4$ , アルカリ金属, アルカリ土類金属である。

【0013】

【化7】



【0014】 $R^1$  :  $-COOM^1$ ,  $-SO_3M^2$ ,  $-CH_2O$ ,  $-CN$ ,  $-COR^2$

$R^2$  :  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$

$M^1$ ,  $M^2$  : 互いに独立に  $H$ ,  $NH_4$ , アルカリ金属, アルカリ土類金属

③下記一般式(4)で表わされる不飽和二重結合を有する酸無水物と、トレン化合物例えば、トリス(2-アミノエチル)アミンとのアミド化合物、に下記一般式

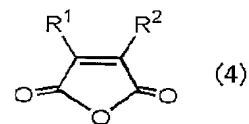
(4)

特開2001-187751

(5)で表わされるアミン化合物および/または下記一般式(6)で表わされるチオール化合物をマイケル付加させることを特徴とするトレン誘導体の製造方法。好ましくは上記に記載トレン誘導体や水溶性トレン誘導体の製造方法。

【0015】

【化8】



10

【0016】 $R^1$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$

$R^2$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$ ,  $-CH_2COOM^1$

$M^1$  :  $H$ ,  $NH_4$ , アルカリ金属, アルカリ土類金属

一般式(5) :  $R^1-NH-R^2$  (5)

( $R^1$ ,  $R^2$  : 互いに独立にカルボキシル基, 水酸基, アミド基, アミノ基, チオール基, スルホン酸基のうち、少なくとも一つの官能基を有する有機基、または水素)。

一般式(6) :  $R^1-SH$  (6)

( $R^1$  : カルボキシル基, 水酸基, アミド基, アミノ基, チオール基, スルホン酸基のうち、少なくとも一つの官能基を有する有機基)。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明であるトレン誘導体や水溶性トレン誘導体の構造およびその製造方法について詳細に説明する。

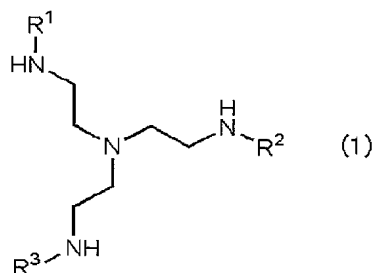
【0018】(トレン誘導体および水溶性トレン誘導体)本発明に係わるトレン誘導体や水溶性トレン誘導体は、下記一般式(1)で表わされる構造を有し、重量平均分子量が200~20,000であることを特徴とする。

【0019】

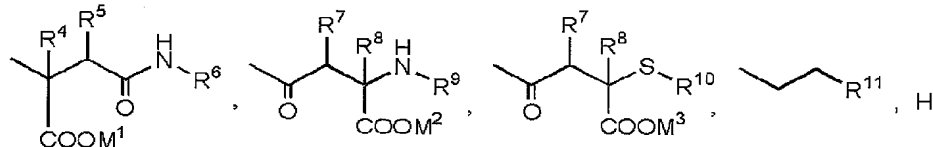
【化9】

20

30



$R^1, R^2, R^3$ は互いに独立に

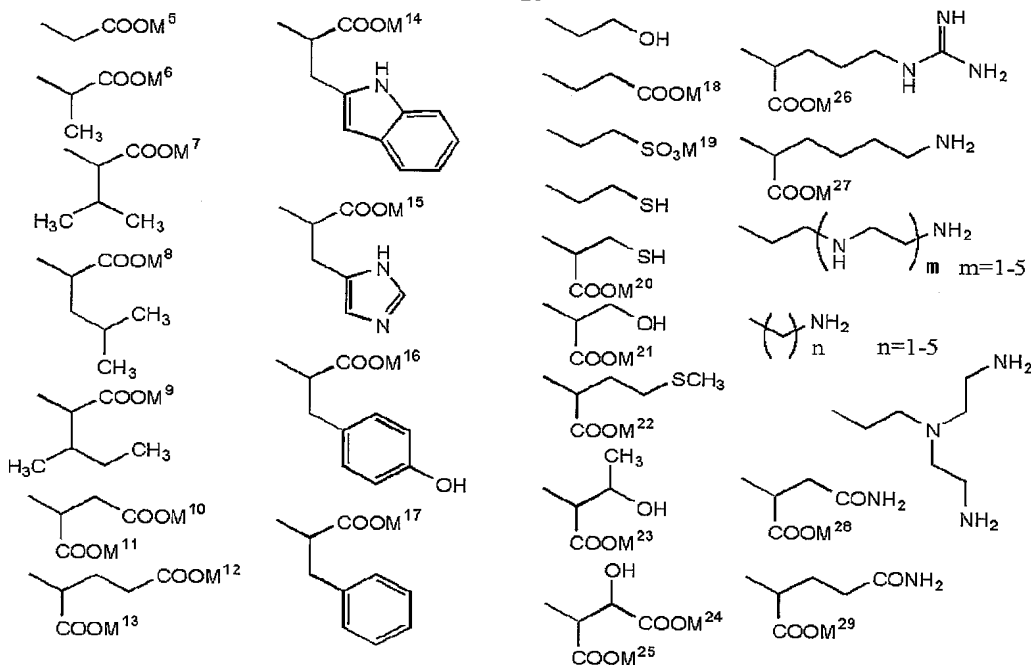


であり少なくとも1つは水素ではなく、

【0020】  $R^4$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$ ,  $-CH_2COOM^1$   
 $R^5$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$ ,  $-CH_2COOM^1$

\*さらに具体的には、 $R^6$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  : 互いに独立に、  
 【0021】  
 【化10】

\*20

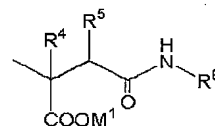


【0022】  $R^7$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$ ,  $-CH_2COOM^{30}$   
 $R^8$  :  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OH$   
 $R^{11}$  :  $-COOM^{31}$ ,  $-SO_3M^{32}$ ,  $-CHO$ ,  $-C(=O)N$ ,  $-COR^{12}$   
 $R^{12}$  :  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$

$M^1 \sim M^{32}$  : 互いに独立に  $H$ ,  $NH_4$ , アルカリ金属, アルカリ土類金属で示されるトレン誘導体である。

【0023】例えば、より具体的には、上記一般式 (1) において、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  が、

【0024】  
 【化11】

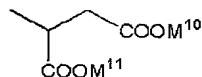


【0025】で示される化合物である。より好ましくは、上記式の  $R^4$ ,  $R^5$  が水素、 $R^6$  がマレイン酸由来の構造単位を持っている置換基の場合である。

50 【0026】より具体的には、そのマレイン酸由来の構

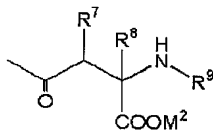
造単位を持つ置換基  $R^6$  が、

【化12】



【0027】である化合物である。また、例えば、上記一般式(1)において、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ が、

【化13】

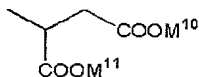


【0028】より好ましくは、上記式の  $R^7$ ,  $R^8$  が水素、 $R^9$  がマレイン酸由来の構造単位である化合物である。

【0029】より具体的には、そのマレイン酸由来の構造単位の  $R^9$  が、

【0030】

【化14】

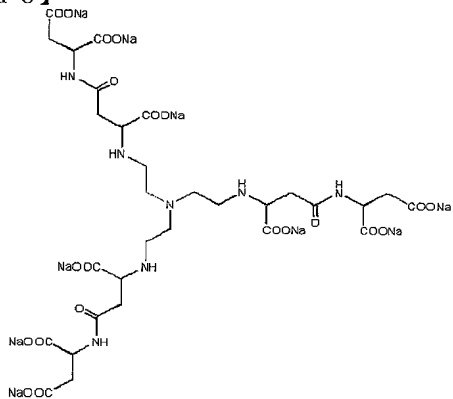


【0031】である化合物である。

【0032】具体的により好ましくは、以下の式で表わされる化合物である。この具体的なトレニ誘導体は、上記一般式(1)やその置換基構造を持つトレニ誘導体である。またその構造以外の構想のトレニ誘導体ではあるが、本発明の製造方法を採用する事で好ましく製造する事のできる構造を持つトレニ誘導体も記載した。

【0033】

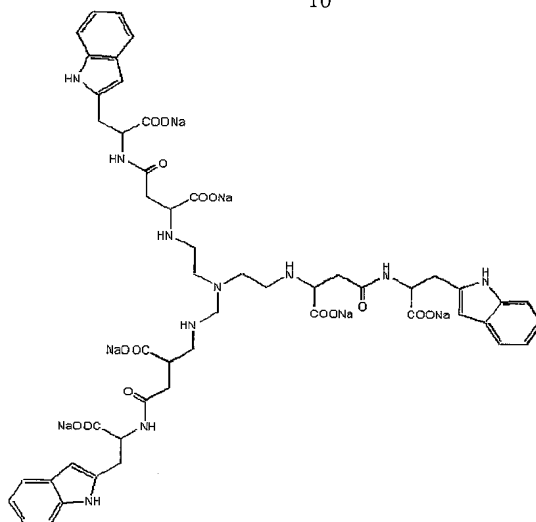
【化15】



【0034】このトレニ誘導体は、例えばトレニに、マレイン酸とアスパラギン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる。

【0035】

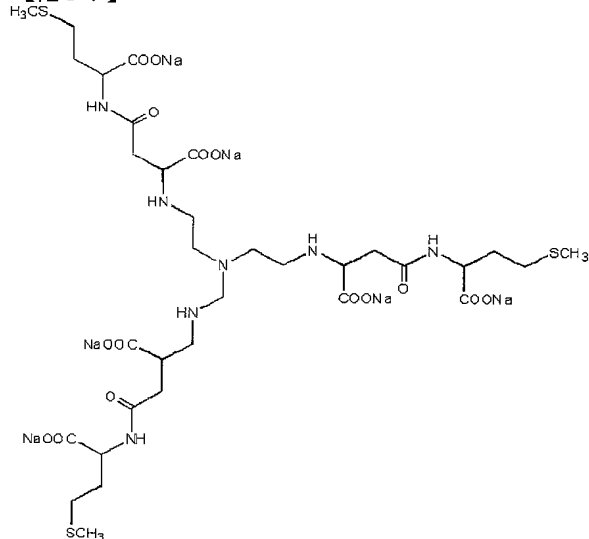
【化16】



【0036】上記トレニ誘導体は、例えばトレニに、マレイン酸とトリプトファンを反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる。

【0037】

【化17】



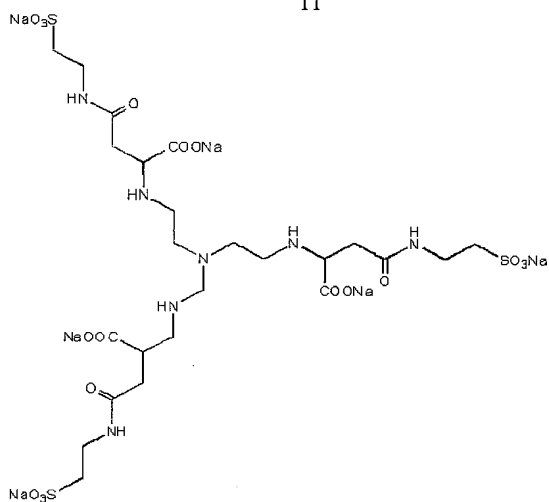
【0038】上記トレニ誘導体は、例えばトレニに、マレイン酸とメチオニン(メチオニン)を反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる。

【0039】

【化18】

(7)

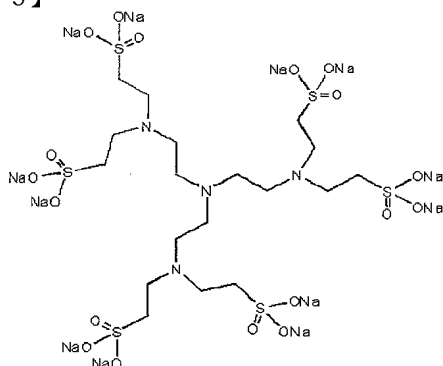
11



【0040】上記トレン誘導体は、例えばトレンに、マ  
レイン酸とタウリンを反応させたアミド体のナトリウム  
塩を反応させてできる。

【0041】

【化19】

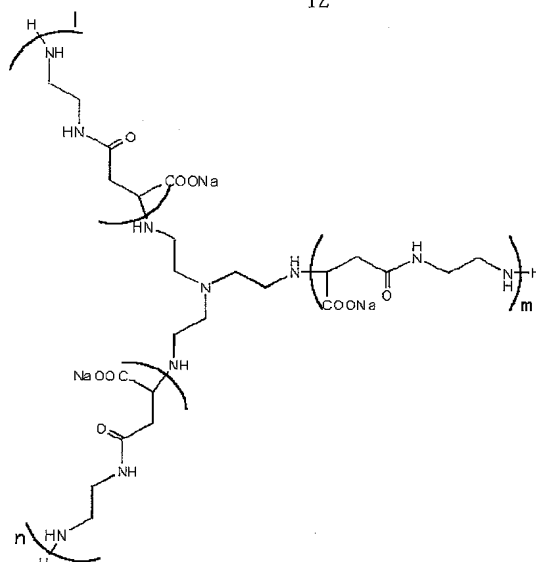


【0042】上記トレン誘導体は、例えばトレンに、ピ  
ニルスルホン酸のナトリウム塩を反応させてできる。

【0043】

【化20】

10



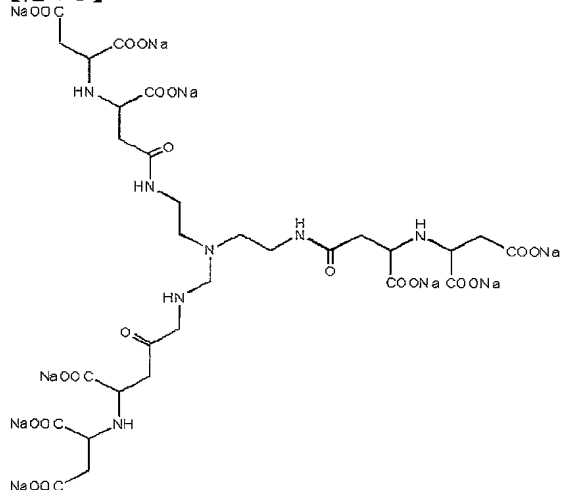
【0044】但し上記式で1、m、nは互いに独立に1  
～3である。

20

【0045】上記トレン誘導体は、例えばトレンに、マ  
レイン酸とエチレンジアミンを反応させたアミド体のナ  
トリウム塩を反応させてできる。

【0046】

【化21】



30

40

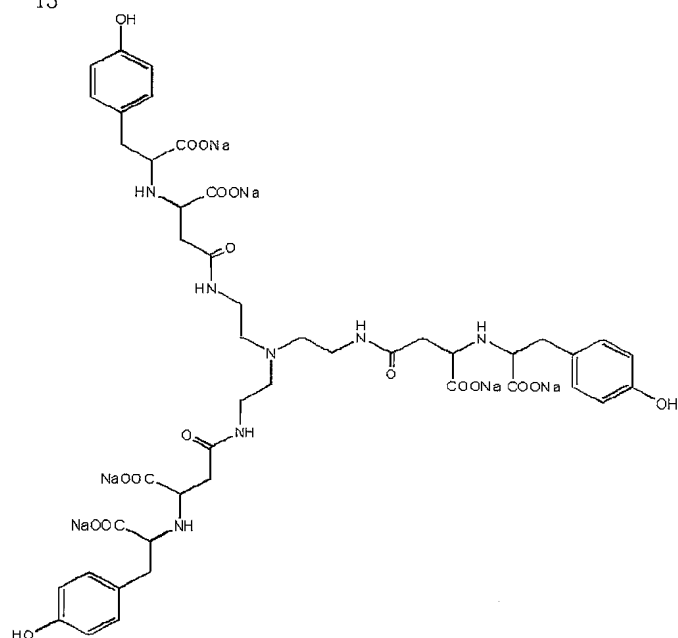
【0047】上記トレン誘導体は、例えばトレンとマレ  
イン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、アスパ  
ラギン酸のナトリウム塩を反応させてできる。

【0048】

【化22】



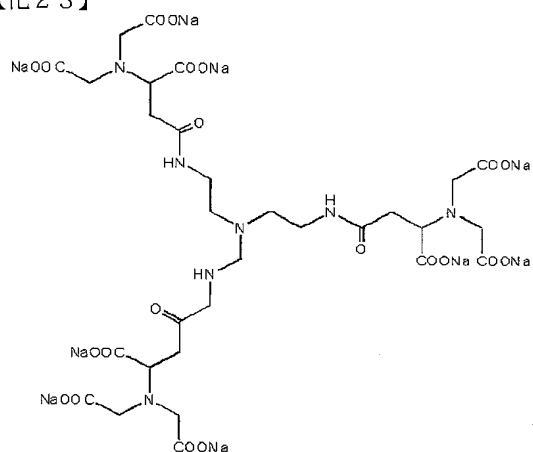
13



【0049】上記トレン誘導体は、例えばトレンとマレイン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、チロシンのナトリウム塩を反応させてできる。

【0050】

【化23】

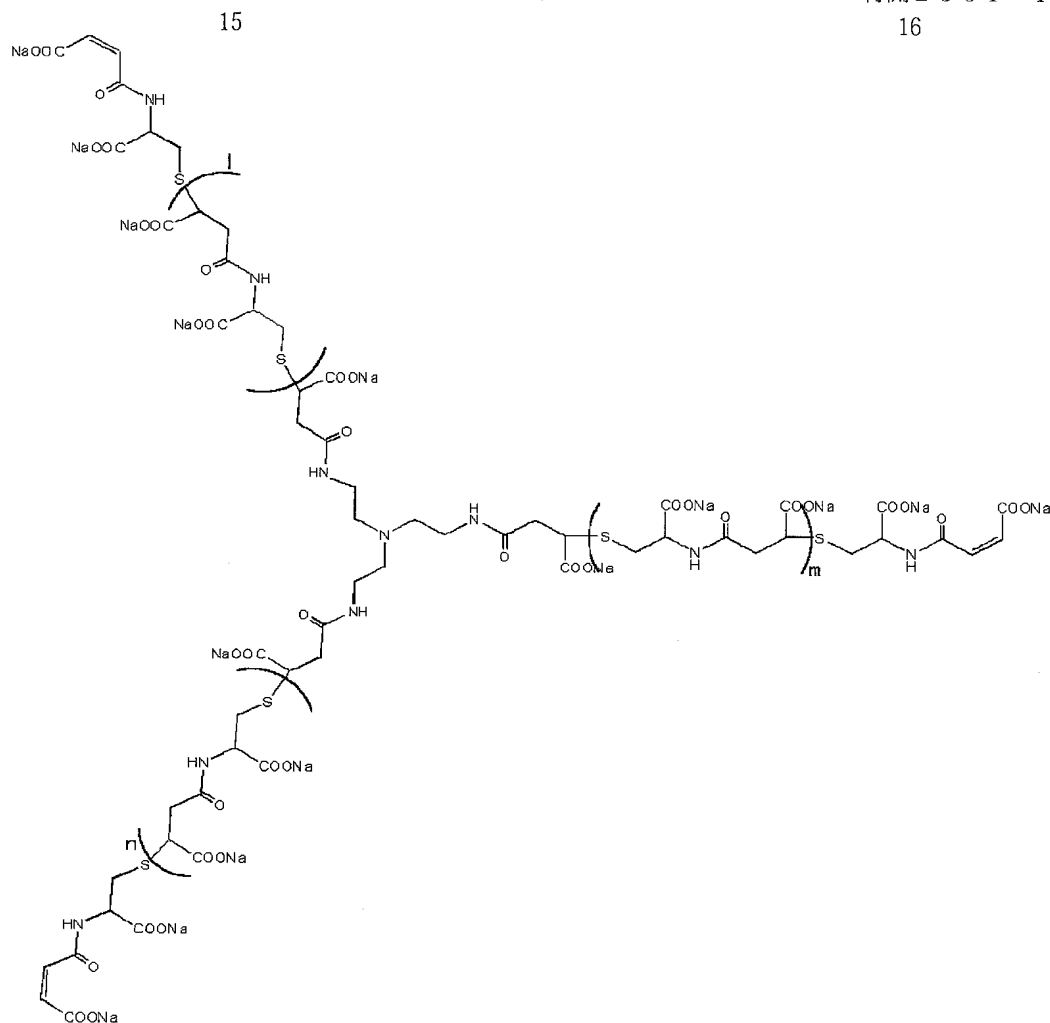


30

【0051】上記トレン誘導体は、例えばトレンとマレイン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、イミノ二酢酸のナトリウム塩を反応させてできる。

【0052】

【化24】



【0053】但し、上記式で1、m、nは互いに独立に1～3である。

【0054】上記トレン誘導体は、例えばトレンとマレイン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、マレイン酸とシステインを反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる。

【0055】また、上述のマレイン酸は不飽和カルボン酸系単量体の1例である。また、アスパラギン酸やチロシンやシステインはアミノ酸である。よって上記トレントラントは、具体的には、トレント化合物に、不飽和カルボン酸系単量体とアミノ酸を反応させて得たアミド体（各種塩構造になっていてもよい）を反応させる事によって得る事ができる。また、トレント化合物にスルホン酸基を持つ不飽和単量体を反応させて得る事ができる。

【0056】また、トレン化合物に、不飽和カルボン酸系単量体とジアミン化合物を反応させたアミド体を反応させて得る事ができる。また、トレン化合物と不飽和カルボン酸系単量体を反応させたアミド体に、アミノ酸等のアミン（塩の構造になっていてもよい）を反応させて得る事もできる。また、トレン化合物と不飽和カルボン

酸系単量体を反応させたアミド体①と、不飽和カルボン酸系単量体とアミノ酸等のアミンと反応させて得られたアミド体②を反応させても得る事ができる。

【0057】反応に支障がなければ、これら素反応を組み合わせてより複雑な構造のトレン誘導体を得る事も可能である。

【0058】また、トレン化合物に反応させるアミンとしては、上述の様に、例えばアスパラギン酸やタウリンやチロシンやシステインの様なアミノ酸構造のアミンを反応させる事が、水溶性のトレン誘導体や、より複雑な錯体構造のトレン誘導体や、本発明の効果として性能を持ったトレン誘導体を得る上で好ましい形態である。例えばスルホン酸基を持つアミノ酸であるタウリンとトレン化合物を反応させる事で、容易にアミノ酸構造とスルホン酸基が導入されたトレン誘導体が製造可能である。勿論、本発明の製造方法においては、トレン化合物とマレイン酸等の反応で得られるトレンーアミド誘導体に、これら、アミノ酸構造を持つアミンを反応させて製造されるトレン誘導体も好ましい実施形態である。

【0059】なおこれら具体的化合物は、本発明の製造

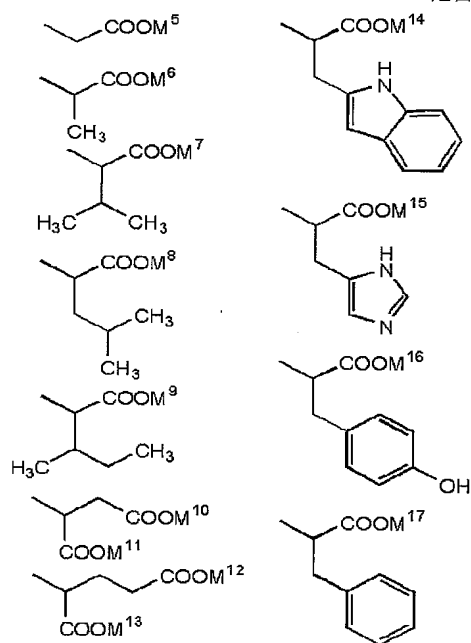
方法を利用する事で、またその素反応を組み合わせる事で容易に製造する事が可能である。これら一部のトレン誘導体は実施例でその具体的製造例を示した。

【0060】本発明のトレン誘導体や水溶性のトレン誘導体は、その重量平均分子量が200~20,000、好ましくは200~10000、より好ましくは200~5000である。

【0061】本発明のトレン誘導体や水溶性のトレン誘導体は、多数のアミド基、アミノ基、チオエーテル基に加えて、カルボキシル基、スルホン酸基等から選ばれた少なくとも1つの官能基を多数導入されて有するので、種々の性能を発揮する事ができる。より好ましくは水溶性を持ち、合せて、金属イオンキレート能、カルシウムイオン分散能、ソイルリリース能、色移り防止能、腐食防止能等に優れた能力を有する。

<トレン誘導体や水溶性トレン誘導体の製造方法>本発明に係わるトレン誘導体や水溶性トレン誘導体の製造方法は、次に示す2つの方法であることを特徴とする。まず第1の方法は、下記一般式(2)で表わされるアミド化合物および/または(3)で表わされるビニル化合物

\*20



【0065】但し、上記構造は、以下で示す置換構造を持っている。具体的には、

$R^7$ : -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -OH, -CH<sub>2</sub>COOM<sup>30</sup>

$R^8$ : -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -OH

$R^{11}$ : -COOM<sup>31</sup>, -SO<sub>3</sub>M<sup>32</sup>, -CHO, -CN, -COR<sup>12</sup>

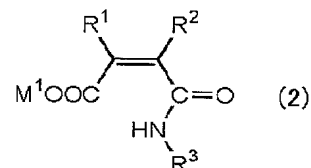
$R^{12}$ : -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

$M^1 \sim M^{32}$ : 互いに独立にH, NH<sub>4</sub>, アルカリ金属, アルカリ土類金属である。

\*物、にトレン化合物、例えばトリス(アミノアルキル)アミンをマイケル付加させることを特徴とする。好ましくは、トリス(2-アミノエチル)アミンを使用する事ができる。

【0062】

【化25】



【0063】上記化学式において $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は以下である。

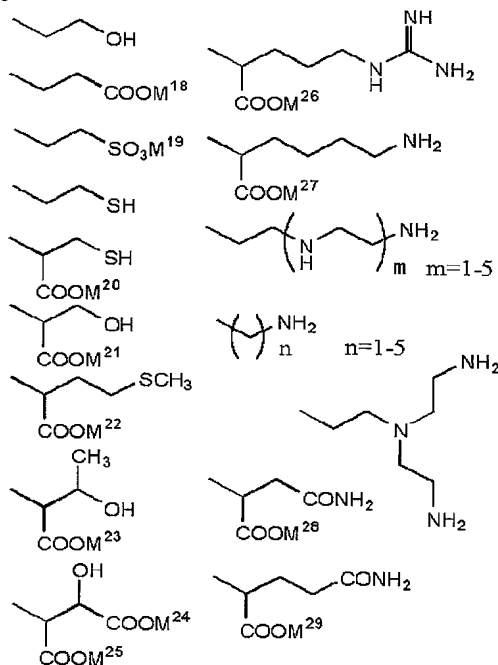
$R^1$ : -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -OH

$R^2$ : -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -OH, -CH<sub>2</sub>COOM<sup>2</sup>

$R^3$ : 以下の化学式で示される構造のいずれかである。

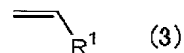
【0064】

【化26】



【0066】

【化27】



【0067】 $R^1$ : -COOM<sup>1</sup>, SO<sub>3</sub>M<sup>2</sup>, -CHO, -CN, -COR<sup>2</sup>

$R^2$ : -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

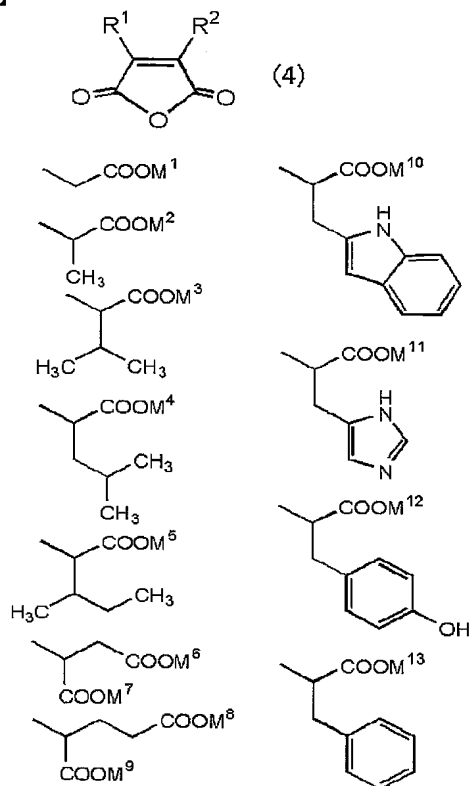
但し、上の $R^1$ で、 $M^1$ 、 $M^2$ は互いに独立にH, NH<sub>4</sub>, アルカリ金属, アルカリ土類である。

50 【0068】第2の方法は、下記一般式(4)で表わさ

れる、不飽和二重結合を有する酸無水物とトレン化合物、例えばトリス（アミノアルキルアミン）とのアミド化合物、に下記一般式（5）で表わされるアミン化合物および／または下記一般式（6）で表わされるチオール化合物をマイケル付加させることを特徴とする。好ましくは、トリス（2-アミノエチル）アミンを使用する事ができる。

【0069】

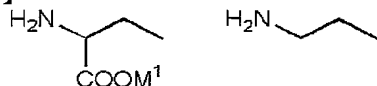
【化28】



【0073】一般式（6）： $R^1-SH$ 。但し、 $R^1$ は、下記式で表される構造である。但し、この構造で、 $M^1$ は、互いに独立に水素、 $NH_4$ 、アルカリ金属、アルカリ土類金属である。

【0074】

【化30】



【0075】本発明の好ましい形態としては、上記記載の本発明の製造方法によって得られた、上記一般式

（1）で示される構造のトレン誘導体である。また本発明の製造方法で使用できる、トレン化合物は特に限定されない。具体的には、例えばトリス（アミノアルキル）アミンである。より具体的には、トリス（2-アミノエチル）アミン、トリス（3-アミノプロピル）アミン、トリス（4-アミノブチル）アミン、トリス（6-アミ

\*【0070】但し、上記一般式で、

$R^1$ ：-H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -OH

$R^2$ ：-H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -OH, -CH<sub>2</sub>COOM<sup>1</sup>

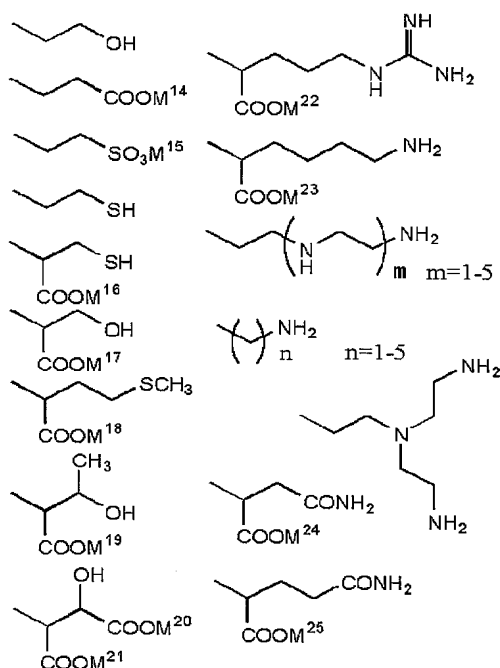
$M^1$ ：H, NH<sub>4</sub>, アルカリ金属, アルカリ土類金属である。

【0071】一般式（5）： $R^1-NH-R^2$ 、但し  $R^1$ ,  $R^2$  は互いに独立に、下記化学式で表される構造および水素である。また、 $M^1 \sim M^{25}$  は、互いに独立に水素、NH<sub>4</sub>, アルカリ金属, アルカリ土類金属である。

【0072】

【化29】

\*



ノヘキシル）アミン等であり、反応に支障なければ、これらから選択される少なくとも1のトレン化合物を使用してもよい。好ましくは、トリス（2-アミノエチル）アミンである。

【0076】以下、具体的に製造方法の条件について説明する。本発明でマイケル付加反応を行うための方法としては、溶液反応が好ましく、この場合、攪拌下、静置下の何れでも良い。

【0077】〈溶媒〉上記反応を行う際の溶媒は、水系溶媒が好ましく、さらに好ましくは水である。また、原料物質の溶解性を向上させるために、好ましくは、活性プロトンをもたない水系溶媒を10%以下の量で適宜加えても良い。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール；ジメチルホルムアミドなどのアミド類；ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；などから、1種類または2種類以上を適宜選択して用いることができる。

【0078】〈触媒〉前記溶液反応を行う際の触媒は基本的には不要であるが、必要に応じて反応に悪影響を及ぼさないものであれば適宜使用しても良い。

【0079】〈濃度〉前記溶液反応を行う際の原料物質濃度は特に限定されないが、好ましくは10%以上であり、さらに好ましくは20%以上である。

【0080】〈pH〉前記溶液反応を行う際の反応溶液のpHは任意であるが、原料物質の溶解性にもよるが、好ましくは7以上、さらに好ましくは10以上である。pHが7未満では、マイケル付加反応の反応性が悪くなる恐れがある。

【0081】〈その他〉前記溶液反応を行う際の反応温度は、特に限定されないが20~100℃が好ましく、さらに好ましくは80℃以下で行う。100℃を越えると、アミド化物が加水分解する恐れがある。反応時間は特に限定されず、反応圧力は、常圧（大気圧）、加圧、減圧の何れでも良い。

【0082】（水溶性化合物の用途）本発明の水溶性化合物は、例えばカルボキシ基や水酸基等、多種多様な官能基が多数導入され、しかも水溶性を有することから、これらの特徴を活かして、洗剤組成物、繊維処理剤、過酸化剤安定化剤、金属イオンキレート剤、分散剤、ソイルリリース剤、色移り防止剤、スケール防止剤、腐食防止剤、漂白助剤等として用いることができる。これらの用途の中で、特に、洗剤組成物、繊維処理剤、過酸化剤安定化剤、金属イオンキレート剤等に配合する事が好ましい。また、過酸化剤安定化効果を利用して、漂白剤、かび取り剤、かび防止剤にも配合が可能である。特に本発明の水溶性のトレン誘導体は、特異的な構造により、良好な過酸化剤安定化効果を持ち、かつ、良好な水溶性ももっているため特にペルオキシ系の漂白剤、かび取り剤、かび防止剤等の用途で、水溶性の剤に配合が可能である。

【0083】また、各種官能基と相互作用する事のできるその特異的な構造と、かつ良好な水溶性を保有している本発明のトレン誘導体は、感熱記録材料等に配合する事で顔料やその他の有機添加剤や無機添加剤と良好な親和性が確保され、発色性改良効果やドット再現性効果が得られる。また同様な理由で液晶材料にも配合する事ができ、液晶材料で使用される発色剤とも良好な親和性を有するので、良好な液晶配向性がえられる。また、同様にして各種写真材料や感光材料にも添加可能である。

【0084】以下、好ましい応用例として、具体的に洗剤組成物及び繊維処理剤として用いた場合について説明する。

【0085】本発明の洗剤組成物は、本発明の水溶性化合物と後述の界面活性剤とを含んでいる。洗剤組成物中の水溶性化合物の配合量は0.1~20重量%であり、界面活性剤の配合量は5~70重量%であるのが好ましい。さらに好ましくは、水溶性化合物の配合量は0.5

~15重量%であり、界面活性剤の配合量は20~60重量%である。

【0086】本発明の水溶性化合物を含む洗剤組成物に、界面活性剤および必要に応じて酵素を配合しても良い。界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびカチオン界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを好ましく使用することができる。

【0087】上記、アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩を挙げることができる。

【0088】上記、ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグルコシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミノオキサイドを挙げることができる。

【0089】上記、両性界面活性剤としては、カルボキシ型またはスルホベタイン型両性界面活性剤を挙げることができ、カチオン界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩を挙げることができる。

【0090】また、本発明のマレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物に配合される酵素としては、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等を使用することができる。特に、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリパーゼおよびアルカリセルラーゼが好ましい。酵素の配合量は、0.01~5重量%が好ましい。この範囲を外れると、界面活性剤とのバランスがくずれ、洗浄力を向上させることができない。

【0091】本発明の水溶性化合物を含む洗剤組成物には、必要に応じて、公知のアルカリビルダー、キレートビルダー、再付着防止剤、蛍光剤、漂白剤、香料等の洗剤組成物に常用される成分を配合しても良い。また、ゼオライトを配合しても良い。アルカリビルダーとしては、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を用いることができる。キレートビルダーとしては、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、DTPA（ジエチレントリアミン五酢酸）、クエン酸等を必要に応じて使用することができる。

【0092】本発明の繊維処理剤は、本発明の水溶性化合物と、染色剤、過酸化剤および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つとを含んでなるものであり、繊維処理における精練、染色、漂白、ソーピングの

工程で使用することができる。この場合、繊維処理剤中の本発明の水溶性化合物の含有量は特に限定されず、所望によりその添加量を調整することができる。染色剤、過酸化物質および界面活性剤としては繊維処理剤に通常使用されるものが挙げられる。水溶性化合物と、染色剤、過酸化物質および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つとの比率は、例えば、繊維の白色度、色むら、染色けんろう度の向上のためには、水溶性化合物1重量部に対して、染色剤、過酸化物質および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを0.1~100重量部という割合で配合される。本発明の繊維処理剤を使用できる繊維は特に限定されないが、例えば、木綿、麻等のセルロース系繊維；ナイロン、ポリエステル等の化学繊維；羊毛、絹糸等の動物性繊維；人絹等の半合成繊維およびこれらの繊維物およびこれらの繊維物および混紡品が挙げられる。

【0093】本発明の繊維処理剤を精練工程に適用する場合は、本発明の水溶性化合物と、アルカリ剤および界面活性剤とを配合することが好ましい。漂白工程に適用する場合は、本発明の水溶性化合物と、過酸化物質と、アルカリ性漂白剤の分解抑制剤としての珪酸ナトリウム等の珪酸系薬剤とを配合するのが好ましい。

#### 【0094】

【実施例】以下、本発明を、その実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明は下記の実施例になんら限定されるものではない。なお、下記例中、「%」は「重量%」を示し、「部」は「重量部」を示す。

【0095】（重量平均分子量）重合体の重量平均分子量（以下、 $M_w$ と称す）は、GPC（ゲルパーミューションクロマトグラフィー）により測定した。測定条件、装置等は以下の通りである。

- ・カラム；G-3000PWL（東ソー製）
- ・移動相；リン酸水素二ナトリウム12水和物34.5g及びリン酸二水素ナトリウム2水和物46.2g（何れも試薬特級、以下測定に用いる試薬は全て特級を使用）に純水を加えて全量を5,000gとし、その後0.45ミクロンのメンブランフィルターで濾過した水溶液
- ・検出器；UV 214nm（ウォーターズ製 モデル481型）
- ・ポンプ；L-7110（日立製）・流量；0.5ml/min
- ・温度；35℃
- ・検量線；ポリアクリル酸ナトリウム標準サンプル（創和科学製）

（実施例1）還流冷却器、攪拌機を備えた容量0.5リットルのガラス製セパラブルフラスコにイオン交換水94g、48%の水酸化ナトリウム水溶液101g(1.2mol)を仕込み、L-アスパラギン酸80g(0.6mol)を添加した。その後攪拌下、氷冷により15℃以下に

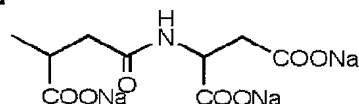
保ちながら、乳鉢にて粉碎した無水マレイン酸59g(0.6mol)を徐々に添加した。添加終了後30分以上攪拌した後、48%の水酸化ナトリウム水溶液50g(0.6mol)を徐々に添加し中和した。このようにして得られたマレイン酸-L-アスパラギン酸モノアミド体の水溶液にトリス（2-アミノエチル）アミン（以下、トレンと記す。）29g(0.2mol)を加え、80℃で1時間攪拌することにより固形分濃度50%、最終中和度100%の化合物（1-1）を得た。この化合物の $M_w$ は1000であった。

【0096】化合物（1-1）について、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行った結果は、以下に示すが、具体的には、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  ppm/in  $\text{D}_2\text{O}$ ) : 4.24 (3H), 3.26 (3H), 2.42 (24H)であった。

【0097】以上の結果より、化合物（1-1）の構造は一般式（1）において $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ が、以下の式に該当する場合であることが確認された。

#### 【0098】

#### 【化31】



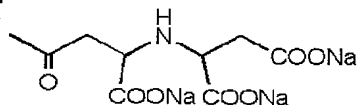
【0099】（実施例2）還流冷却器、攪拌機を備えた容量0.5リットルのガラス製セパラブルフラスコにイオン交換水89gを仕込み、トレン29g(0.2mol)を添加した。その後攪拌下、氷冷により15℃以下に保ちながら、乳鉢にて粉碎した無水マレイン酸59g(0.6mol)を徐々に添加した。添加終了後30分以上攪拌した後、48%の水酸化ナトリウム水溶液50g(0.6mol)を徐々に添加し中和した。このようにして得られたマレイン酸-トレントリアミド体の水溶液にL-アスパラギン酸87g(0.6mol)と48%の水酸化ナトリウム水溶液100g(1.2mol)を加え、80℃で1時間攪拌することにより固形分濃度50%、最終中和度100%の化合物（1-2）を得た。この化合物の $M_w$ は1000であった。化合物（1-2）について、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行った結果は以下の通りであった。

【0100】 $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  ppm/in  $\text{D}_2\text{O}$ ) : 3.26 (12H), 2.54 (6H), 2.40 (12H)。

【0101】以上の結果より、化合物（1-2）の構造は、一般式（1）において $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ が、以下の式に該当する場合であることが確認された。

#### 【0102】

#### 【化32】

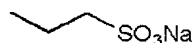


【0103】(実施例3) 還流冷却器、攪拌機を備えた容量0.5リットルのガラス製セパラブルフラスコに25%ビニルスルホン酸ナトリウム水溶液312g(0.6mol)とイオン交換水16gを仕込んだ。ここにトレン29g(0.2mol)を添加し、80℃で1時間攪拌することにより固形分濃度30%、最終中和度100%の化合物(1-3)を得た。この化合物のMwは500であった。化合物(1-3)について、<sup>1</sup>H-NMRスペクトル測定を行った結果を以下に示す。

【0104】<sup>1</sup>H-NMR (δ ppm/in D<sub>2</sub>O) : 10 2.99 (6H), 2.90 (6H), 2.62 (12H) であった。

【0105】以上の結果より、化合物(1-3)の構造は、一般式(1)においてR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>が、以下の式に該当する場合であることが確認された。

【化33】



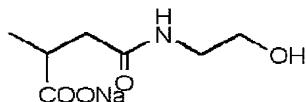
【0106】(実施例4) 還流冷却器、攪拌機を備えた容量0.5リットルのガラス製セパラブルフラスコにイオン交換水54g、2-アミノエタノール12g(0.2mol)を仕込んだ。その後攪拌下、氷冷により15℃以下に保ちながら、乳鉢にて粉碎した無水マレイン酸20g(0.2mol)を徐々に添加した。添加終了後30分以上攪拌した後、48%の水酸化ナトリウム水溶液16g(0.2mol)を徐々に添加し中和した。このようにして得られたマレイン酸-2-アミノエタノールモノアミド体の水溶液にトレン29g(0.2mol)を加え、80℃で1時間攪拌することにより固形分濃度50%、最終中和度100%の化合物(1-4)を得た。この化合物のMwは330であった。化合物(1-4)について、<sup>1</sup>H-NMRスペクトル測定を行った結果は以下の通りであった。

<sup>1</sup>H-NMR (δ ppm/in D<sub>2</sub>O) : 3.51 (2H), 3.22 (2H), 2.63 (3H), 2.48 (12H) であった。

【0107】以上の結果より、化合物(1-4)の構造は一般式(1)においてR<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>が以下に示す構造の場合に該当することが明らかとなった。

【0108】

【化34】



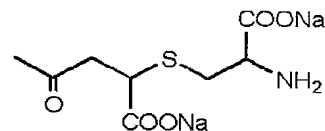
【0109】(実施例5) 還流冷却器、攪拌機を備えた容量0.5リットルのガラス製セパラブルフラスコにイオン交換水100gを仕込み、トレン29g(0.2mol)を添加した。その後攪拌下、氷冷により15℃以下に保ちながら、乳鉢にて粉碎した無水マレイン酸59g(0.6mol)を徐々に添加した。添加終了後30分以上攪拌した後、48%の水酸化ナトリウム水溶液50g

(0.6mol)を徐々に添加し中和した。このようにして得られたマレイン酸-トレントリアミド体の水溶液にL-システイン塩酸塩一水和物105g(0.6mol)と48%の水酸化ナトリウム水溶液100g(1.2mol)を加え、80℃で1時間攪拌することにより固形分濃度50%、最終中和度100%の化合物(1-5)を得た。この化合物のMwは900であった。化合物(1-5)について、<sup>1</sup>H-NMRスペクトル測定を行った結果は以下の通りであった。<sup>1</sup>H-NMR (δ ppm/in D<sub>2</sub>O) : 3.24 (6H), 2.62 (12H), 2.37 (12H) となった、これにより、実施例(1-2)と同様に、マレイン酸部分の二重結合に由来するシグナルが消失し、マレイン酸-トレントリアミド体とL-システインに由来するシグナルが確認できた。

【0110】以上の結果より、化合物(1-5)の構造は、一般式(1)においてR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>が以下の構造の場合に該当する事が確認された。

【0111】

【化35】



【0112】以下、同様にして各種トレン誘導体を合成した。

【0113】(実施例6) トレンに、マレイン酸とグリシンを反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0114】(実施例7) トレンに、マレイン酸とグルタミン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0115】(実施例8) トレンに、マレイン酸とトリプトファンを反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0116】(実施例9) トレンに、マレイン酸とメチオニンを反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0117】(実施例10) トレンに、マレイン酸とタウリンを反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0118】(実施例11) トレンに、マレイン酸とチロシンを反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0119】(実施例12) トレンに、アクリル酸のナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0120】(実施例13) トレンに、マレイン酸とエチレンジアミンを反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0121】(実施例14) トレンに、マレイン酸とシステインを反応させたアミド体のナトリウム塩を反応さ

せてできる新規トレン誘導体。

【0122】(実施例15) トレンとマレイン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、グリシンのナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0123】(実施例16) トレンとマレイン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、グルタミン酸のナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0124】(実施例17) トレンとマレイン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、トリプトファンのナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0125】(実施例18) トレンとマレイン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、メチオニンのナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0126】(実施例19) トレンとマレイン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、タウリンのナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0127】(実施例20) トレンとマレイン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、チロシンのナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0128】(実施例21) トレンとマレイン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、イミノ二酢酸のナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0129】(実施例22) トレンとマレイン酸を反応\*

\* させたアミド体のナトリウム塩に、2-アミノエタノールを反応させてできる新規トレン誘導体。

【0130】(実施例23) トレンとマレイン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、マレイン酸とエチレンジアミンを反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。

【0131】(実施例24) トレンとマレイン酸を反応させたアミド体のナトリウム塩に、マレイン酸とシステインを反応させたアミド体のナトリウム塩を反応させてできる新規トレン誘導体。上記合成したトレン誘導体については、実施例1と同様にして分子量測定、<sup>1</sup>H-NMRスペクトル測定を行ない、その構造を確認した。

【0132】

【発明の効果】本発明は、多種多様な官能基を数多く導入した新規なトレン誘導体や水溶性のトレン誘導体を提供した。これらの水溶性化合物は、金属イオンキレート能、分散能、ソイルリリース能、色移り防止能、腐食防止能に優れ、洗剤組成物、繊維処理剤などにも非常に有用である。また本発明の製造方法は、トレン化合物に容易に各種官能基を導入する手法として、またより複雑なトレン誘導体を容易に製造する方法として利用価値が高い。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 0 7 C 237/08

C 0 7 C 237/08

237/12

237/12

309/14

309/14

309/15

309/15

323/59

323/59

323/60

323/60

C 0 7 D 209/20

C 0 7 D 209/20

C 1 1 D 3/33

C 1 1 D 3/33

// C 0 9 K 3/00

1 0 8

C 0 9 K 3/00

1 0 8 C

F ターム(参考) 4C204 AB01 BB04 CB03 DB19 EB02

FB01 GB01

4H003 EB12 EB13 EB17 EB20 EB21

EB22 FA07 FA32

4H006 AA01 AA02 AC52 BN10 BS10

BS70 BU32 BV22 TA04 TB55

TC34